

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-246942

(P2003-246942A)

(43) 公開日 平成15年9月5日 (2003.9.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 B 67/20		C 0 9 B 67/20	K 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 0 5
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/42	B 2 H 0 4 8
5/38		C 0 9 D 11/00	2 H 0 8 6
C 0 9 B 29/42		G 0 2 B 5/20	1 0 1 2 H 1 1 1
		審査請求 未請求 請求項の数 3	OL (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-49831 (P2002-49831)

(22) 出願日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、インク、インクジェット記録方法

## (57) 【要約】

【課題】良好な色相を有し、各種使用条件、環境条件下に於いて堅牢性の高い画像を形成可能な、着色組成物、インク及びインクジェット記録方法、感熱記録材料、カートナー、ならびにカラーフィルターを提供する。

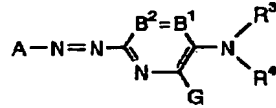
【解決手段】芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とする特定構造のアゾ色素を含有する着色組成物、この組成物を用いたインク及びインクジェット記録方法、この組成物から形成された感熱記録材料、カートナー、ならびにカラーフィルター。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

## 【化1】

一般式(1)



上記一般式(1)中：Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH<sub>2</sub>の残基を表す。B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は、各々-CR<sup>1</sup>=あるいは-CR<sup>2</sup>=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子を表し、他方が-CR<sup>1</sup>=あるいは-CR<sup>2</sup>=を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシ基またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合して5〜6員環を形成してもよい。

【請求項2】 請求項1に記載の着色組成物からなることを特徴とするインク、感熱記録材料、カラートナー、またはカラーフィルター。

【請求項3】 請求項2に記載のインクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、芳香族含窒素複素環アゾ染料を含む画像形成等に用いられる着色組成物、インク、感熱記録材料、カラートナー、カラーフィルター、およびインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記

録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の着色剤（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な着色剤がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能で、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能で、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO<sub>x</sub>、オゾン等の酸化性ガス、他SO<sub>x</sub>など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、なかでも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0005】電子写真方式を利用したカラーコピー、カラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現できる吸収特性、特にOver Head Projector（以下OHP）で使用される際に問題となる高い透過性（透明性）、及び使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが特開昭62-157051

号、同62-255956号及び特開平6-118715号等の各公報に開示されているが、これらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、染料を着色材として使用したトナーが特開平3-276161号、同7-209912号、同8-123085号等の各公報に開示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

【0006】感熱転写記録は、装置が小型で低コスト化が可能で、操作や保守が容易であること、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転写記録で使用する着色剤に要求される性能として、好ましい色再現域を実現できる吸収特性、熱移行性と転写後の定着性の両立、熱安定性、得られた画像の各種堅牢性が挙げられるが、従来知られていた着色剤ではこれらの性能をすべて満足するものはない、例えば定着性と耐光性を改良する目的から、熱拡散性色素を予め受像材料中に添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感熱転写記録材料及び画像形成方法が特開昭60-2398号等で提案されているが、形成されるキレート色素の吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用することによる環境上の問題もある。

【0007】カラーフィルタは高い透明性が必要とされるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルタ色の染料で染色する方法を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造することができる。染色法の他にも米国特許4,808,501号や特開平6-35182号などに記載されたポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルタを製造することができる。これらの方法は染料を使用するために透過率が高く、カラーフィルタの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れかつ透明性の高い着色剤が望まれていた。一方、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料が用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルタでは染料のような光学特性を得ることは困難であった。

【0008】上記の各用途で使用する着色剤には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光計数が大きいこと等である。

【0009】従来、アゾ染料のカップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ染料として、特開平11-209673

号公報、特許第3020660号明細書等に開示された染料が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた着色剤が特願2000-220649号明細書に開示されている。しかしこれらの公報や明細書で知られている着色剤は、何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。本発明者らはオゾン等の酸化性ガスに対して堅牢な着色剤を開発すべく、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用するという考えに至った。これまで、ビリジン、ピラジンをカップリング成分とするアゾ染料に関する特許出願としては、特開昭49-74718号、EP23309号、DE2513949号、DE2832020号、DE2525505号等が知られているが、当時これらの染料をインクジェットなどの画像形成に用いることは知られていなかったばかりか、これらに記載されているアゾ染料では、光、熱、湿度および環境中の活性ガスなどに対しての堅牢性が不十分であり、かつ、マゼンタ染料としては色相も不十分であった。また、アゾ基に対してオルト位に窒素原子を有するカブラ-からなる色素としては特許第3024779号によって公知であるが、これは、ヒドロキシル基が解離するタイプであり各種堅牢性が不十分である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与え、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルタ、各種繊維の染色のための染色液などの調製に好ましく用いることができる着色組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインク及びインクジェット記録方法を提供することにある。本発明の他の目的は、光堅牢性に優れ、色相が鮮な画像を与える感熱記録材料を提供することにある。本発明の他の目的は、光堅牢性に優れ、忠実な色再現と高いOHP品質を示すカラートナーを提供することにある。本発明のさらなる他の目的は、色再現性および光堅牢性に優れるカラーフィルタを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、良好な色相を有し、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い染料を目指して各種染料化合物誘導体を詳細に検討したところ、芳香族含窒素6員複素環をカップリング成分とするアゾ染料によって上記問題点を解決することが可能で

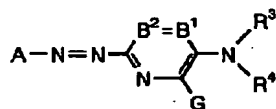
あることを見出した。即ち、本発明によれば下記構成の着色組成物、インク、インクジェット記録方法、感熱記録材料、カラートナーおよびカラーフィルターが提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

【0012】

【化2】

一般式(1)



【0013】上記一般式(1)中：Aは、5員複素環ジアゾ成分A-NH<sub>2</sub>の残基を表す。B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は、各々-CR<sup>1</sup>=あるいは-CR<sup>2</sup>=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子を表し、他方が-CR<sup>1</sup>=あるいは-CR<sup>2</sup>=を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。各基は更に置換基を有していてもよい。G、R<sup>3</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、カルボキシル基またはヘテロ環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>、あるいはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が結合して5～6員環を形成してもよい。

2. 上記1に記載の着色組成物からなることを特徴とするインク。

3. 上記1に記載の着色組成物からなることを特徴とする感熱記録材料。

4. 上記1に記載の着色組成物からなることを特徴とするカラートナー。

5. 上記1に記載の着色組成物からなることを特徴とするカラーフィルター。

6. 上記2に記載のインクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

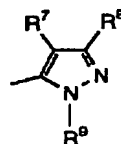
【アゾ染料】まず、本発明における上記一般式(1)で表されるアゾ染料について詳細に説明する。一般式

(1)において、Aは5員複素環ジアゾ成分A-NH<sub>2</sub>の残基を表す。該5員複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好しくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。Aの好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は、更に置換基を有していてもよい。なかでも、下記一般式(a)から(f)で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

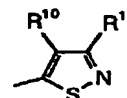
【0015】

【化3】

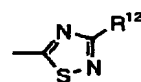
一般式(a)



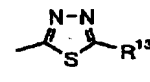
(b)



(c)



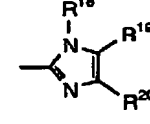
(d)



(e)



(f)



【0016】上記一般式(a)～(f)のR<sup>7</sup>～R<sup>20</sup>は、後に説明する基G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>と同じ基を表す。上記一般式(a)～(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は、各々-CR<sup>1</sup>=あるいは-CR<sup>2</sup>=を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が-CR<sup>1</sup>=あるいは-CR<sup>2</sup>=を表すが、好ましくは、B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>が、各々-CR<sup>1</sup>=あるいは-CR<sup>2</sup>=を表す場合である。

【0017】G、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ

基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルおよびアリールチオ基、複素環チオ基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていてもよい。

【0018】Gで表される好ましい基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルおよびアリールチオ基、および複素環チオ基が挙げられ、より好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキル基またはアリール基または複素環基で置換されたアミノ基、またはアシルアミノ基であり、なかでも水素原子、アリールアミノ基、アミド基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していてもよい。

【0019】 $R^1$ 、 $R^2$ で表される好ましい基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基およびシアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していてもよい。また、 $R^1$ と $R^2$ あるいは $R^3$ と $R^4$ が結合して5〜6員環を形成してもよい。A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、Gで表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、 $R^1$ 、 $R^2$ で挙げた置換基を挙げることができる。一般式(1)で表されるアゾ染料が水溶性染料である場合には、A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、G上のいずれかの位置に置換基としてイオン性親水性基をさらに有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、および4級アンモニウム基等が含まれる。該イオン性親水性基としては、カルボキシ基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0020】以下、G、 $R^1$ 、 $R^2$ で表される基について詳しく説明するハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0021】本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基お

よび置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1〜20であることが好ましく、1〜16であることがさらに好ましい。なお、本明細書では、脂肪族基の炭素原子数は、置換基の炭素原子を含まない。以下で説明する基においても同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

【0022】本明細書において、芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6〜20であることが好ましく、6〜16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

【0023】カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0024】アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2〜12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

【0025】アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7〜12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニル基の

例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0026】アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0027】アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0028】アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0029】アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0030】カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0031】アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基等が含まれる。

【0032】アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素数が2～12のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基等が含まれる。

【0033】アルキル基またはアリール基または複素環

基で置換されたアミノ基の置換基は、さらに置換基を有していてもよい。無置換のアミノ基は含まれない。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロアニリノ基が含まれる。

【0034】アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ基および3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0035】ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

【0036】スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0037】アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0038】アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0039】アルキル及びアリールスルホニルアミノ基

10

20

30

40

50

には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1~12のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホニルアミノ基の例には、メタンスルホニルアミノ基、N-フェニルメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、および3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基が含まれる。

【0040】アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1~12のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

【0041】アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげることができる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメタンスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげることができる。

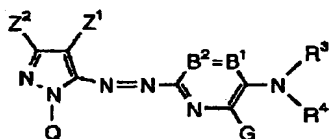
【0042】スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0043】本発明において、特に好ましいアゾ染料は、下記一般式(2)で表されるものである。

【0044】

【化4】

一般式(2)



【0045】式中、Z¹はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z²は $\sigma_p$ 値が0.30~1.0の電子吸引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、なかでも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

【0046】B¹、B²、R¹、R⁴、Gは、一般式(1)の場合と同義である。Z¹は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。Qは、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。なかでも、Qは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。この5~8員環は置換されていてよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。

そのなかでも、特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子および炭素原子が挙げられる。5~8員環の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキササン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0047】一般式(2)で説明した各基は更に置換基を有していてもよい。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(1)で説明した置換基、G、R¹、R²で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

【0048】ここで、置換基Z¹に関連して、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 $\sigma_p$ により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1)および(2)の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく $\sigma_p$ 値を使用する。本発明において、 $\sigma_p$ 値をこのような意味で使用する。

【0049】ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリール

スルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例として挙げる事ができる。ハメット $\sigma p$ 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、*m*-クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げる事ができる。

【0050】ハメット置換基定数 $\sigma p$ 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の $\sigma p$ 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げる事ができる。 $\sigma p$ 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0051】前記一般式(1)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

(イ)  $R^3$ および $R^4$ は、好ましくは水素原子、アルキル

基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、 $R^3$ および $R^4$ が共に水素原子であることは無い。

(ロ) Gは、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アミド基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基であり、最も好ましくは水素原子、アミノ基、アミド基である。

(ハ) Aは、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらに好ましくはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

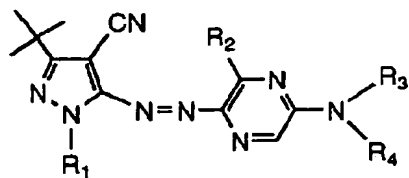
(ニ)  $B^1$ および $B^2$ は、それぞれ $-CR^1=$ 、 $-CR^2=$ であるか、 $B^1$ が窒素原子で $B^2$ は $-CR^2=$ である場合が好ましく、そしてこれら $R^1$ 、 $R^2$ は、各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基であり、さらに好ましくは水素原子、シアノ基、カルバモイル基、アルキル基である。尚、一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0052】一般式(1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0053】

【表1】

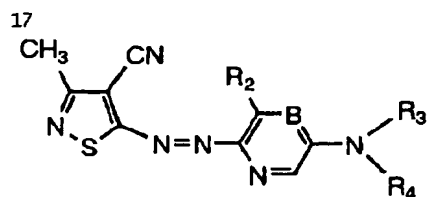




染料	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
a-1			C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
a-2		-NHCOCH <sub>3</sub>	H	
a-3		-NHCOCH <sub>3</sub>	H	
a-4			H	
a-5		-NHCOCH <sub>3</sub>	H	

【0054】

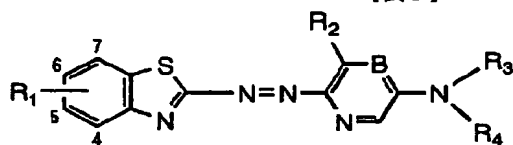
【表2】



染料	B	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
b-1	-CH=		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
b-2	-N=	-NHCOCH <sub>3</sub>	H	
b-3	-CH=		H	
b-4	-N=		H	

【0055】

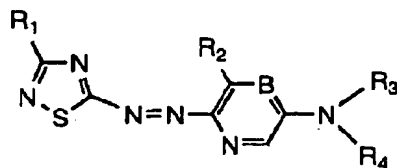
\* \* 【表3】



染料	B	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
c-1	-CH=	5-Cl		H	
c-2	-CH=	5,6-diCl	-NHCOCH <sub>3</sub>	H	
c-3	-N=	5,6-diCl		H	
c-4	-N=	6-SO <sub>3</sub> Na	-NHCOCH <sub>3</sub>	H	

【0056】

【表4】



染料	B	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
d-1	-CH=			H	
d-2	-N=	-SCH <sub>3</sub>		H	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
d-3	-CH=			H	
d-4	-N=			H	

【0057】以下に一般式(1)で表されるアゾ染料の合成例を挙げる。

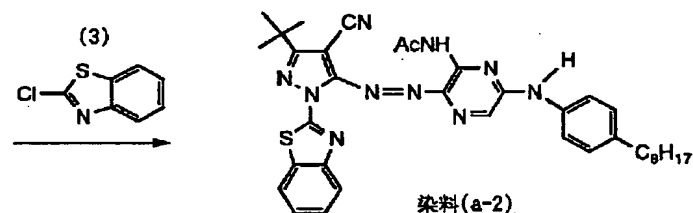
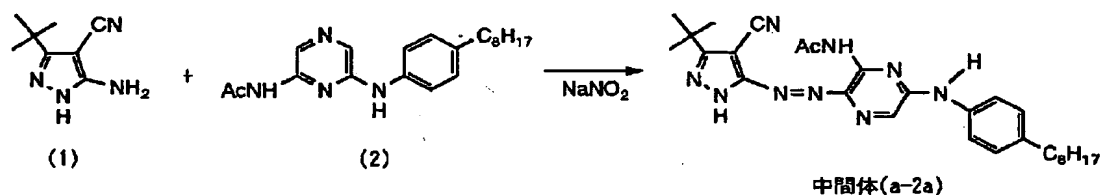
\*【0058】

【化5】

【合成例1】：染料(a-2)の合成

\*

染料(a-2)の合成



【0059】＜中間体(a-2a)の合成＞5-アミノ-3-tert-ブチル-4-シアノピラゾール(1) 654 mg (3.98 mmol)、濃塩酸1.21 ml、水4 mlを内温5度で攪拌し、亜硝酸ナトリウム275 mg (3.98 mmol)を10分間で分割添加した。そのまま10分間攪拌後、カップリング成分(2) 1.36 g (3.98 mmol)に酢酸ナトリウム4 g、酢酸8 ml、プロピオン酸10 ml

1を加えて攪拌し、内温5度に冷却してあった三つ口フラスコに上記ジアゾニウム塩を10分間で加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらに反応液をそのまま30分攪拌した後、飽和食塩水300 mlを加え、析出した染料(a-2a)を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。収量1.2 g、収率57%。前記5-アミノ-3-tert-ブチル-4-シアノピラゾールは、米国特許第

3, 336, 285号、同3, 639, 384号及び英国特許第1, 566, 985号などに記載される方法にしたがって合成できる。反応温度や反応時間等の反応条件は、前記公報等を参考に適宜変更できる。

＜染料(a-2)の合成＞染料(a-2a)5.3g(10mmol)に、ヘテリル化剤(3)3.4g(20mmol)、炭酸カリウム5.5g、DMAc50mlを加え、100°Cで1時間加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、飽和食塩水20mlを加え、析出した染料(a-2)を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。収量3g、収率45.2%。 $\lambda_{\max}=530\text{nm}$ (DMF溶液)  $m/z(\text{posi})=664$

【0060】一般式(1)で表されるアゾ染料(以下、「本発明の染料」ともいう)の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、CCDなどの固体撮像素子やLCD、PDP等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明の染料は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で調整して使用する。また、本発明の染料は、用いられる系に応じて溶解状態、乳化分散状態、さらには固体分散状態でも使用することができる。

【0061】〔インク〕一般式(1)で表される化合物を含有するインク(本発明のインクと称する)は、親油性媒体や水性媒体中に前記アゾ染料を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。本発明のインクは、耐候性の観点からインクジェット記録用インクとして好適に用いることができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防霉剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0062】乾燥防止剤はインクジェット記録方式を用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。乾燥防止剤としては、水より蒸気圧

の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

【0063】浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5~30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0064】紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0065】褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる

10

20

30

40

50

目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0066】防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.0質量%使用するのが好ましい。

【0067】pH調整剤としては、中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0068】表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェット用インクの表面張力は20～60mN/mが好ましく、25～45mN/mがより好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度は、30mN/m以下が好ましい。更に20mN/m以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、N、N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなア

ミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157、636号の第(37)～(38)頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0069】消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0070】本発明のアゾ染料を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号等の各公報記載のように、色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号等の各明細書記載のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の染料を水性媒体中に分散することが好ましい。アゾ染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、上記公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、アゾ染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。

【0071】分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の公報等以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報等に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0072】水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエ

ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0073】本発明のインク100質量部中、前記アゾ染料を0、2質量部以上20質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット記録用インクには、前記アゾ染料とともに、他の着色剤を併用してもよい。2種類以上の着色剤を併用する場合は、着色剤の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0074】本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分(以降カブラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカブラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料;例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料;例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノ系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0075】適用できるシアン染料としては、任意のも

のを使用することができる。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料;例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料;シアン染料、オキソノール染料、メロシアン染料などのようなポリメチン染料;ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料などのようなカルボニウム染料;フタロシアン染料;アントラキノン染料;インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

【0076】これらの各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ビリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0077】〔インクジェット記録方法〕本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0078】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。具体的には、特願2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365号の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0079】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学バルブ、G

P、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250 $\mu$ m、坪量は10~250g/m<sup>2</sup>が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0080】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0081】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキシサイド、ポリアルキレンオキシサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらのなかでも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層

の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0082】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0083】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0084】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0085】界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。そ

他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0086】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーサイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0087】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0088】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0089】本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生

じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0090】〔カラートナー〕本発明の染料を導入するカラートナー用バインダー樹脂としてはトナー用に一般に使用される全てのバインダーが使用できる。例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン/アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。トナーに対して流動性向上や帯電制御等を付与する目的で、無機微粉末、有機微粒子を外部添加してもよい。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10～500nmのものが好ましく、さらにはトナー中に0.1～20質量%添加するのが好ましい。

【0091】離型剤としては、トナー用に従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1～5質量%添加することが好ましい。

【0092】荷電制御剤としては、必要に応じて添加してもよいが、発色性の点から無色のものが好ましい。例えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

【0093】キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30～150μmが好ましい。

【0094】本発明のトナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等があげられる。

【0095】〔感熱転写材料〕本発明の感熱記録材料は、支持体上に本発明の染料をバインダーとともに塗設したインクシート、及び画像記録信号に従ってサーマルヘッドから加えられた熱エネルギーに対応して移行してきた染料を固定する受像シートから構成される。インクシートは、上記染料をバインダーと共に溶剤中に溶解することによって、あるいは溶媒中に微粒子状に分散させることによってインク液を調製し、該インクを支持体上



に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。用いることができるバインダー樹脂、インク溶媒、支持体、更には受像シートについては、例えば特開平7-137466号公報に記載されたものを好ましく用いることができる。

【0096】該感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアン画像を形成することができる熱拡散性シアン染料を含有するシアンインクシート、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ染料を含有するマゼンタインクシート、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー染料を含有するイエローインクシートを支持体上に順次塗設して形成することが好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含むインクシートがさらに形成されていてもよい。

【0097】〔カラーフィルター〕カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平4-163552号、特開平4-128703号、特開平4-175753号等の各公報で開示されているように、着色剤を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法がある。本発明の染料をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いてもよいが、好ましい方法としては、特開平4-175753号や特開\*

・本発明のマゼンタ染料（具体例a-3）	8.5g/L
・ジエチレングリコール	150g/L
・尿素	37g/L
・グリセリン	130g/L
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g/L
・トリエタノールアミン	6.9g/L
・ベンゾトリアゾール	0.08g/L
・サーフィノール465	10g/L
・PROXEL XL2	3.5g/L

【0100】前記アゾ色素を、下記表5に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Hを調製した。

【0101】（画像記録及び評価）インク液A～Hをインクジェットプリンター（PM-670C、セイコーエプソン（株）製）のカートリッジに詰め、同機にてインクジェットペーパーフォト光沢紙EX（富士写真フイルム（株）製）に画像を記録した。得られた画像について、色相、紙依存性、耐水性、光堅牢性、耐オゾンガス性、紙依存性を評価した。

<色相>色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表5に示す。下記表中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が

\*平6-35182号公報に記載されている方法、即ち、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、着色剤及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物を基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成方法を挙げることができる。また、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB原色系あるいはY、M、C補色系カラーフィルターを得ることができる。

【0098】この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記公開特許公報に記載されているものを好ましく使用することができる。

【0099】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

〔実施例1〕

（水性インクの調製）下記の成分に脱イオン水を加え1Lとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/Lにて、pH=9に調整し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターを用いて減圧濾過してマゼンタ用インク液Aを調製した。

8.5g/L
150g/L
37g/L
130g/L
130g/L
6.9g/L
0.08g/L
10g/L
3.5g/L

大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0102】<耐水性>前記フォト光沢紙に画像を形成した反射濃度約1.0のサンプルを、1時間室温乾燥した後、イオン交換水に3分間浸せきし、室温にて自然乾燥させ、サンプルの濃度変化をもとに評価した。ほとんど変化が無いものをA、濃度低下が認められたものをB、濃度低下が大きいものをCとして、三段階で評価した。同様な実験をPPC用普通紙上に形成した画像に対しても実施した。

【0103】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、I65）を用いて、キセノン光（85000ルクス）を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1点または2点が80%未満の場合をB、

全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0104】<耐オゾン性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス\*

\*ス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1点または2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0105】

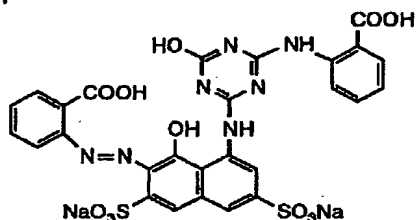
【表5】

インク	染料	色相	紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾン性
A(本発明)	a-3	○	A	A	A	A
B( " )	a-4	○	A	A	A	A
C( " )	b-3	○	A	A	A	A
D( " )	c-3	○	A	A	A	A
E(比較例)	比較例1	△~○	B	B	B	C
F( " )	" 2	×	B	C	A~B	C
G( " )	" 3	△	B	B	B	C
H( " )	" 4	○	A	B	B	C

【0106】

【化6】

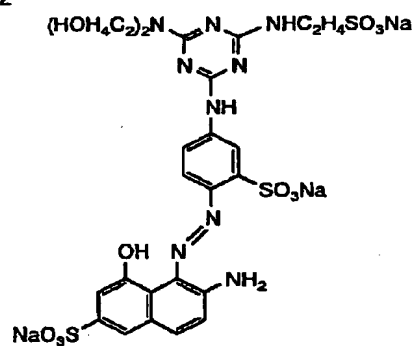
比較染料1



【0107】

20 【化7】

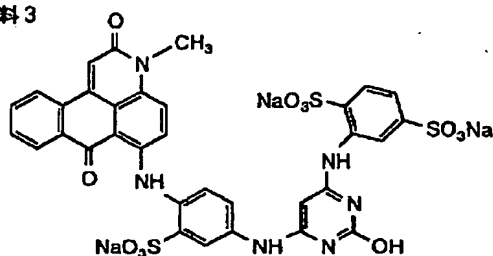
比較染料2



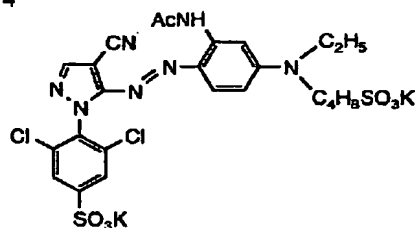
30

40

比較染料 3



比較染料 4



【0108】表5に示されるように、インク液A～Dから得られたマゼンタ画像は、インク液E～Hから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、インク液A～Dを用いて得られた画像は、インク液E～Hから得られたマゼンタ画像よりも、紙依存性、耐水性、耐光性、耐オゾンガス性に優れていた。

【0109】【実施例2】更に、インク液A～Hを用いて、インクジェットプリンター（PM-670C、セイコーエプソン（株）製）により、PM写真紙<光沢>（KA420PSK、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相、紙依存性、耐水性、光堅牢性、耐オゾンガス性を評価したところ、いずれも表5と同様の結果が得られた。

【0110】【実施例3】実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1、2と同様な結果が得られた。

【0111】【実施例4】

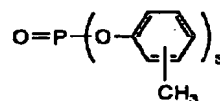
（試料201の作製）アゾ染料（具体例 a-5；油性染料）4.83g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒（s-2）4.22g、下記高沸点有機溶媒（s-11）5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジェ

チレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465（Air Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

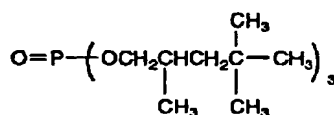
【0112】

【化8】

S-2



S-11



【0113】（試料202～210の作製）試料201のアゾ染料（具体例 a-5；油性染料）を下記表6のアゾ染料（油性染料）に変更した以外は、試料201と同様に試料202～209を作製した。こうして得られた試料201～209の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を下記表6に示す。

【0114】（画像記録及び評価）インク試料201～209及び比較試料（インクI～L）について下記評価を行った。その結果を下記表6に示す。尚、表6において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）社製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0115】<色調>記録した画像の390～730nm領域のインターバル10nmによる反射スペクトルを

測定し、これをCIE L\*a\*b\*色空間系に基づいて、a\*、b\*を算出した。マゼンタとして好ましい色調を下記のように定義し、下記A、B、Cの三段階評価を行った。

【0116】好ましいa\*：76以上、

好ましいb\*：-30以上0以下

A：a\*、b\*ともに好ましい領域

B：a\*、b\*の一方のみ好ましい領域

C：a\*、b\*のいずれも好ましい領域外

【0117】＜紙依存性＞前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0118】＜耐水性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階評価した。

【0119】＜耐光性＞前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC、I65）を用い\*

＊て、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1点または2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階評価した。

【0120】＜耐オゾン性＞前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1点または2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階評価した。

【0121】

【表6】

試料	染料	平均粒子サイズ(nm)	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾン性
201	a-1	50	A	A	A	A	A
202	a-2	48	A	A	A	A	A
203	a-5	53	A	A	A	A	A
204	b-1	47	A	A	A	A	A
205	b-2	70	A	A	A	A	A
206	c-1	73	A	A	A	A	A
207	c-2	72	A	A	A	A	A
208	d-1	53	A	A	A	A	A
209	d-2	52	A	A	A	A	A
インクI	比較染料1	—	B	B	B	B	C
J	" 2	—	B	B	B	A~B	B
K	" 3	—	B	B	B	B	B
L	" 4	—	A~B	B	B	A~B	C

【0122】表6から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性、耐光性、および耐オゾン性に優れるものであった。

【0123】〔実施例5〕実施例4で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が得られた。

【0124】〔実施例6（トナーおよび現像剤の調製と評価）〕本発明の染料（a-5）3質量部、トナー用樹脂（スチレン-アクリル酸エステル共重合体；商品名

ハイマーTB-1000F（三洋化成製）100質量部をボールミルで混合粉碎後、150℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して1~20マイクロを選択し、トナーとした。このトナー10部に対しキャリア鉄粉（商品名EFV250/400；日本鉄粉製）900部を均一に混合し現像剤6-1を調製した。同様に、表7に示す着色剤を、染料の場合は3質量部、顔料の場合は6質量部使用した以外は同様にして現像剤6-2~6-8を調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機〔商品名NP-5000；キャノン（株）製〕で複写を行った。

【0125】評価テストは、本発明のカラートナーを用いた現像剤によって上記画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像（紙上の画像）および透過画像（OHP画像）を作製し、以下に示す方法で評価した。なお、トナー付着量は $0.7 \pm 0.05$  (mg/cm<sup>2</sup>) の範囲で評価した。

【0126】（色相の評価）目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表7に示す。下記表7中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

（光堅牢性の評価）記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター（アトラスC.165）を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を5日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{(Ci - Cf) \times$

$\times / Ci\} \times 100\%$ ）を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。評価結果を下記表7に示す。下記表7中、色素残存率が90%以上の場合を○、90未満80%以上の場合を△、80%未満の場合を×として示した。

【0127】（OHP画像の透明性の評価）日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリファレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、650nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。分光透過率が80%以上を○、70以上80%未満を△、70%未満を×とした。以上の、結果を表7に示す。

【0128】

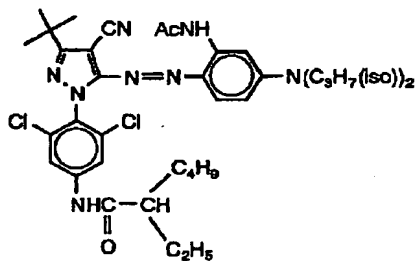
【表7】

	着色剤	色 相	光堅牢性	透明性
本発明	a-1	○	○	○
"	a-2	○	○	○
"	b-2	○	○	○
"	c-2	○	○	○
比較例 1	比較色素 5	○	×	○
" 2	" 6	△	△	△
" 3	C. I. Pigment Red 57:1	×	○	×
" 4	" 122	×	○	×

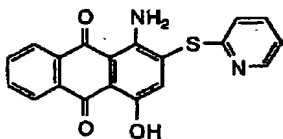
【0129】

【化9】

比較染料5



比較染料6



特開平7-209912の  
実施例1の化合物

40

※【0130】表7から明らかなように、本発明のカラートナーを用いることにより忠実な色再現と高いOHP品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

【0131】〔実施例7〕

<熱転写色素供与材料の作成>支持体として裏面に耐熱滑性処理が施された厚さ6μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人製）を使用し、フィルムの表面上に下記組成の熱転写色素供与層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが1.5μmとなるように塗布形成し、熱転写色素供与材料（7-1）を作成した。

※

熱転写色素供与層用塗料組成物：

染料 a-2	10 ミリモル
ポリビニルブチラール樹脂 （電気化学製デンカブチラール5000-A）	3 g
トルエン	40 cc
メチルエチルケトン	40 cc

ポリイソシアネート(武田薬品製 タケネートD110N) 0.2cc

次に、上記染料a-2を表8に記載の他の染料に変えた以外は、上記と同様にして、本発明の熱転写色素供与材料及び比較用熱転写色素供与材料(7-2)～(7-5)をそれぞれ作成した。

【0132】(熱転写受像材料の作成) 支持体として厚み150 $\mu$ mの合成紙(王子油化製YUPO-FPG-\*

受像層用塗料組成物:

ポリエステル樹脂(東洋紡製バイロン-280)	22g
ポリイソシアネート(大日本インキ化学製KP-90)	4g
アミノ変性シリコンオイル(信越シリコン製KF-857)	0.5g
メチルエチルケトン	85cc
トルエン	85cc
シクロヘキサノン	15cc

【0133】上記のようにして得られた熱転写色素供与材料(7-1)～(7-5)と熱転写受像材料とを、熱転写色素供与層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、熱転写色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W/ドット、パルス巾0.15～1.5ミリ秒、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行い、受像材料の受像層にマゼンタ色の染料を像状に染着させたところ、転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。次に、上記のようにして得ら※

\*150)を用い、表面に下記受像層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚さが8 $\mu$ mとなるように塗布して熱転写受像材料を作製した。乾燥は、ドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオープン中で30分間行った。

※れた記録済の各熱転写受像材料を5日間、Xeライト(17000ルクス)で照射し、色像の光安定性(光堅牢性)を調べた。ステータスA反射濃度1.0を示す部分の照射後のステータスA反射濃度を測定し、照射前の反射濃度1.0に対する残存率(百分率)でその安定度を評価した。結果を表8に示した。

【0134】

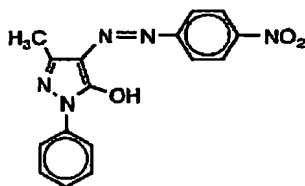
【表8】

熱転写色素供与材料	染料	最大濃度	光堅牢性	備考
7-1	a-2	1.8	91%	本発明
7-2	b-2	1.7	89%	"
7-3	c-2	1.6	92%	"
7-4	d-2	1.6	90%	"
7-5	比較染料7	1.8	52%	比較例

【0135】

【化10】

比較染料7



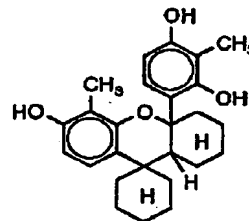
【0136】上記のように、本発明の染料を用いた熱転写色素供与材料から受像層に転写された画像は色相が鮮やかであり、比較用の染料を用いた場合と比較して、光堅牢性に優れていた。

【0137】【実施例8(カラーフィルターの製造および評価)】

(ポジ型レジスト組成物の調製) m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド(反応モル比=5/5/7.5)混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算重量平均分子量4300)3.4質量部、下式

【0138】

【化11】



【0139】で示されるフェノール化合物を用いて製造されたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(平均2個の水酸基がエステル化されている)1.8質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン0.8質量部、乳酸エチル20質量部及び表9に示す染料1質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

【0140】(カラーフィルターの作製) 得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンコートした後、加熱して溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーをマスクを通して露光後、100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して0.8 $\mu$ mの解像度を

有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃で15分加熱してマゼンタの補色系カラーフィルターを得た。露光は日立製作所(株)製i線露光ステッパーHITACHI LD-5010-i(NA=0.40)により行った。また、現像液は住友化学工業(株)製SOPD又はSOPD-Bを用いた。

【0141】(比較用カラーフィルターの作製)上記実施例で用いた本発明のマゼンタ染料に変えて、チバガイギー社製オラゾールピンク(マゼンタ染料)1質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃で10分加熱して比較用マゼンタカラーフィルターを得た。

\*【0142】(評価)

・吸収特性

得られたマゼンタカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。スペクトルを重ねて長波側、短波側共に切れが急峻の場合を○とし、どちらか一方のみが急峻の場合を△とし、どちらも急峻でない場合を×とし、三段階評価を行った。

・光堅牢性

10 ウェザーメーター(アトラスC、165)を用いて、キセノン光(85000lx)を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残存率で光堅牢性を評価した。結果を表9に示した。

【0143】

【表9】

	染料	吸収特性	光堅牢性
本発明	a-2	○	92%
"	b-2	○	88%
"	c-2	○	87%
"	d-2	○	85%
比較例	オラゾールピンク	△	67%

○:良好

△:何とか許容できる

×:許容できない

【0144】表9に示される結果より、以下のことが明らかである。比較用カラーフィルターと比べて、本発明の染料を用いたカラーフィルターは、スペクトルの短波側、長波側の切れが急峻であり、色再現性に優れる。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れている。

【0145】

【発明の効果】本発明の画像形成用着色組成物は、三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な染料を用いているので、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与えることができる。特に、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナ

※一、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色のための染色液などの調製に好ましく用いられる。本発明の上記着色組成物を用いたインク及びインクジェット記録方法は、良好な色相を有し、しかも光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができる。本発明の上記着色組成物から形成された感熱記録材料は、光堅牢性に優れ、色相が鮮やかな画像を与える。本発明の上記着色組成物から形成されたカラートナーは、光堅牢性に優れ、忠実な色再現と高いOHP品質を示す。また、本発明の上記着色組成物から形成されたカラーフィルターは、色再現性および光堅牢性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 09 D 11/00

G 03 G 9/08

3 6 1 4 J 0 3 9

G 02 B 5/20

1 0 1

B 4 1 M 5/26

1 0 1 K

G 03 G 9/09

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02  
2H005 AA06 AA21 CA21  
2H048 BA64 BB02 BB42  
2H086 BA56  
2H111 AA27 BA39  
4J039 BC40 BC72 BC73 BC74 BC75  
BC76 BC77 BC78 BC79 BE02  
CA06 EA34 GA24